

Experimentelles

Stöchiometrische Mengen der Elemente werden unter Argon in einer Quarzbombe mit Korundeinsatz auf 1150 °C erhitzt, 1 h bei dieser Temperatur gehalten und dann in Schritten von ca. 100 °C/h abgekühlt. Aus den homogenen Reguli lassen sich plättchenförmige Kristalle brechen.

Eingegangen am 8. November 1979 [Z 490]

- [1] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* 85, 742 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 694 (1973).
 [2] (1): monoklin, Raumgruppe C2/c, Z=4, $a=920.5(4)$, $b=1683.2(5)$, $c=737.6(4)$ pm, $\beta=122.46(3)^\circ$; Vierkreisdiffraktometer Stoe Stadi 4, 836 symmetrieunabhängige Reflexe, $R=0.056$.
 (2): monoklin, Raumgruppe P2₁/c, Z=4, $a=763.1(5)$, $b=1851.2(7)$, $c=743.9(5)$ pm, $\beta=111.88(8)^\circ$; Vierkreisdiffraktometer CAD 4, 867 symmetrieunabhängige Reflexe, $R=0.101$. – Lösung mit direkten Phasenbestimmungsmethoden [Programm SHEL-X-76, G. M. Sheldrick (1976), unveröffentlicht].

Bortrifluorid: Kristallstruktur einer metastabilen Phase^[**]

Von Dietrich Mootz und Michael Steffen^[*]

Die trigonal-planare Molekülstruktur von Bortrifluorid und der B—F-Abstand von 1.31 Å wurden durch Spektroskopie und Elektronenbeugung an der Gasphase direkt bestimmt^[1]. Wir berichten über das Ergebnis einer Kristallstrukturbestimmung dieser einfachen Verbindung.

Die Einkristallzucht auf einem Diffraktometer in zugschmolzener Glaskapillare erfolgte durch langsames Abkühlen im Kaltgasstrom auf –131 °C ($F_p = -127.1$ °C). Bei dieser Temperatur wurden auch alle Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt. Sie ergaben die monokline Raumgruppe P2₁/c, die Gitterkonstanten $a=4.779$, $b=14.00$, $c=7.430$ Å, $\beta=107.60^\circ$ und acht Moleküle BF₃ in der Elementarzelle^[2].

Die Moleküle sind planar; die nicht für thermische Bewegung korrigierten B—F-Abstände und die FBF-Winkel streuen zwischen 1.26 und 1.31 Å (Mittelwert 1.287 Å) bzw. zwischen 118 und 122°. Bei Berücksichtigung auch intermolekularer B...F-Kontakte zwischen 2.68 und 2.71 Å haben die Boratome trigonal-bipyramidale Koordination (Abb. 1).

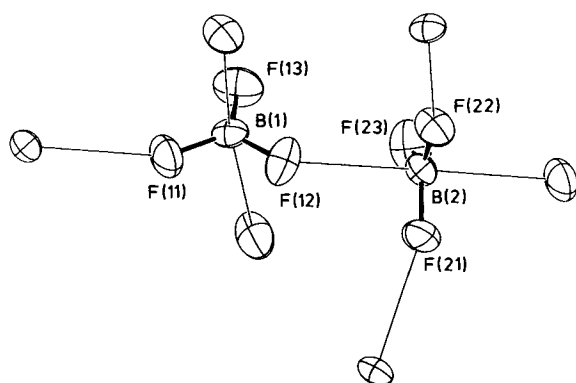


Abb. 1. Die beiden unabhängigen BF₃-Moleküle mit intermolekularen B...F-Kontakten (Zeichenprogramm ORTEP).

Jedes Molekül ist über solche Kontakte insgesamt mit vier von ihm unabhängigen Molekülen verknüpft, wodurch ein

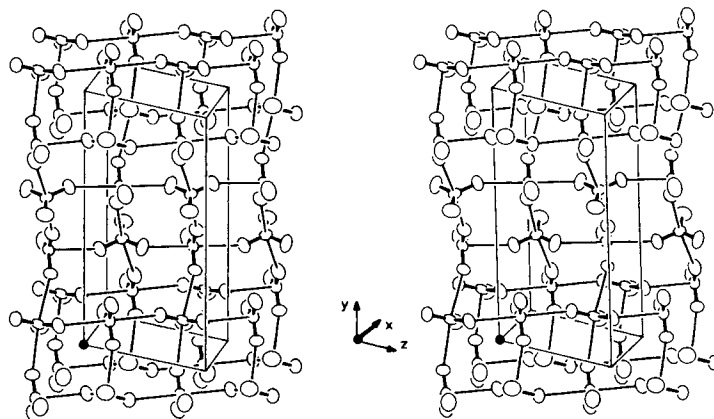


Abb. 2. Stereoskopische ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von BF₃.

dreidimensionaler Packungsverband entsteht (Abb. 2). Verknüpfte Moleküle sind zueinander immer ungefähr senkrecht, da die beiden unabhängigen Moleküle ungefähr senkrecht und parallel zur *b*-Achse angeordnet sind. In jedem Molekül nimmt ein Fluoratom an der Verknüpfung nicht teil.

Diese Kristallstruktur unterscheidet sich somit grundsätzlich von der der übrigen Trihalogenide des Bors mit paralleler Anordnung von nur zwei Molekülen in einer hexagonalen Elementarzelle^[3]. Darauf sowie insbesondere auf deutliche Wechselwirkungen von acht Molekülen pro Zelle im Bortrifluorid ließen bereits IR- und Raman-Kristallspektren schließen^[4,5]. Der gleiche Zellinhalt resultierte auch aus Einkristall-Filmaufnahmen bei –173 °C^[5], mit ähnlichen Gitterkonstanten wird das Kristallsystem aber als triklin beschrieben. Durch Röntgen-Pulveraufnahmen (Guinier-Simon-Technik) konnten wir bei –147 °C eine enantiotrope Phasenumwandlung beobachten. Die hier vorgestellte Kristallstruktur ist die einer weiteren, metastabilen Phase.

Eingegangen am 1. Oktober 1979,
in geänderter Fassung am 26. März 1980 [Z 487]

- [1] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 53, Borverbindungen Teil 19, S. 49–62, Springer-Verlag, Berlin 1978.
 [2] Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ mit modifizierter Kühleinrichtung LT-1. Wegen raschen Zerfalls der Kristalle Messungen an drei verschiedenen Individuen. MoK_{α} , ω -Scan, $2\theta_{max}=50^\circ$, 842 Reflexe, davon 650 beobachtete ($|F| > 3\sigma_F$), Programmsystem MULTAN 78 und EXTL, $R_1=0.096$.
 [3] M. A. Ring, J. D. H. Donnay, W. S. Koski, *Inorg. Chem.* 1, 109 (1962).
 [4] D. Dows, *J. Chem. Phys.* 31, 1637 (1959).
 [5] O. S. Binbreck, J. K. Brandon, A. Anderson, *Can. J. Spectrosc.* 20, 52 (1975).

Hexakis(dimethylamino)cyclohexaboran, eine Bor(1)-Verbindung ohne Elektronenmangel

Von Heinrich Nöth und Hans Pommerening^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Molekülstrukturen von Bor(1)-Verbindungen im festen Zustand enthalten gewöhnlich B_n-Polyedergerüste: B₄Cl₄ ein Tetraeder (1a)^[1a], B₈Cl₈ ein quadratisches Antiprisma^[1b], (BCl)₁₀(CH)₂ sowie B₁₂H₁₂²⁻ ein Ikosaeder^[1c,d]. Überraschenderweise zeigt jedoch B₄Cl₄ in Lösung ein ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta=85$ rel. BF₃·OEt₂^[2a], was gegen eine *closo*-Struktur, aber für dreifach koordiniertes Bor spricht (Analoges gilt für B₄Br₄^[2b]). Nach Williams^[3] könnte B₄Cl₄

[*] Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. M. Steffen
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[*] Prof. Dr. H. Nöth, Dr. H. Pommerening
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2